

增粘树脂对丁苯橡胶流变性能的影响

朱 红

(化工部北京橡胶工业研究设计院, 100039)

摘 要

对对-叔丁基苯酚甲醛树脂和对-叔辛基苯酚甲醛树脂对丁苯橡胶的流变性能、混炼功耗和物理性能的影响进行了研究。结果表明:加入树脂后,胶料的表观粘度、表观切应力下降,流动性能改善,挤出物外观质量变好,混炼功耗减少;随着树脂用量增加,效果更加明显;树脂用量少时,对硫化胶物理性能无不良影响,用量超过10份时,混炼出现严重的粘辊现象。

关键词: 对-叔丁基苯酚甲醛树脂、对-叔辛基苯酚甲醛树脂,流变性能,丁苯橡胶

1 前言

橡胶制品往往是多部件的总成,在其生产过程中,常用贴合法进行成型,如轮胎、输送带、胶管、胶鞋等采用两种或多种橡胶部件进行复合。这就要求其半成品有良好的粘性才能完成成型操作。众所周知,天然橡胶具有良好的自粘性,因而工艺性能良好。合成橡胶虽然具有耐磨、耐老化和其它特殊性能等优点,但因其缺乏足够的自粘性,给成型工艺带来困难,从而使提高合成胶用量受到限制。因此如何提高丁苯橡胶、顺丁橡胶、丁基橡胶、三元乙丙橡胶等合成胶的自粘性,使之广泛地应用于橡胶制品中,是近50年来世界橡胶工业技术开发的主要课题之一。

通常采用添加增粘剂的方法来改善胶料的自粘性,增粘树脂是常用的增粘剂。增粘树脂主要有松香树脂、萜烯树脂、烃类树脂及烷基酚醛树脂。其中以烷基酚醛树脂的增粘效果为最好。对烷基酚醛树脂结构与橡胶增粘作用的关系以及增粘机理已经做了大量的研究工作。但对添加增粘树脂后的胶料与增粘树脂相互作用性能研究报道很少。许多研究人员多从增粘剂的结构方面进行考虑,而从流变学性质方面研究的不多。

橡胶的流变性能是指流动和变形的行为。橡胶的流变性能不仅与高聚物的结构有

关,而且还与加工条件、配方组分有密切的关系。研究添加增粘树脂后胶料的流变性能,不仅可以了解增粘树脂对橡胶的加工性能的影响,而且对于确定合理的用量以及合理的加工条件都具有非常重要的意义。

本文选择丁苯橡胶为研究对象,讨论了不同类型增粘树脂及其用量对丁苯橡胶流变性能、混炼功率的影响,还考察了增粘树脂对丁苯橡胶物理性能的影响。

2 试验

2.1 主要原材料

试验用主要原材料有:丁苯橡胶(SBR 1500),兰州化学工业公司产;高耐磨炭黑N330,天津炭黑厂生产;烃类树脂1102,软化点为100℃,埃克森公司出品;二甲苯改性树脂RX-80,软化点为70~90℃,苏州树脂厂生产;丁基苯酚和乙炔的缩合物,牌号koresin,软化点为135~150℃,德国产;萜烯树脂,软化点为135℃,广东产;对-叔丁基苯酚甲醛树脂(C_4),软化点为140℃,上海产,对-叔辛基苯酚甲醛树脂(C_8),软化点为83℃,青岛产。

2.2 基本配方

本文旨在研究增粘树脂对橡胶流变性能的影响,为了避免组分之间的相互作用,省去了胶料中的其它添加剂,如促进剂、防老剂、

硫化剂、操作油等。

基本配方如下：SBR1500 100；炭黑 N330 50.0；增粘树脂 变品种、变量。

2.3 试验仪器

主要试验仪器有：Brabender Plastic-Corder (塑性计)；Monsanto Processability Tester (孟山都加工性能测试仪)，试验温度为100℃，毛细管直径为1.01mm，长径比为30:1，挤出速度分别为1.27、3.56、9.14和25.4mm/min。

3 结果与讨论

3.1 增粘树脂对胶料流变性能的影响

橡胶的流动为假塑性流动，无论加与不加增粘树脂均不改变其流动性质。

3.1.1 增粘树脂的品种对胶料流变性能的影响

增粘树脂的品种对胶料的流变性能的影响见图1。由图可知，随着增粘树脂的加入，在所测剪切速率($\dot{\gamma}_a$)范围内，胶料的表观粘度(η_a)下降。这说明了增粘树脂对胶料起到软化剂(或增塑剂)的作用，使得胶料的流动变易。这是因为加入软化剂及增塑剂一般可增大分子链间的距离，起稀释作用或屏蔽聚合物分子中极性基团的作用，从而减小分子间的作用力和流动阻力，使得聚合物的粘度降低流动变易。因此增粘树脂的加入对胶料的加工性能有明显的改善。

3.1.2 增粘树脂的用量对胶料流变性能的影响

C₄树脂的添加量对胶料的流变性能的影响如图2、3所示。由图2、3可知，随着C₄树脂添加量的增加，在所测剪切速率范围内，胶料的表观粘度降低，表观切应力(τ_a)下降。C₈树脂的用量对胶料的流变性能的影响见图4、5。由图4、5可知，随着C₈树脂添加量的增加，在所测剪切速率范围内，胶料的表观粘度下降，表观切应力下降。由图2、4比较，其表观粘度的下降趋势是不一致的。

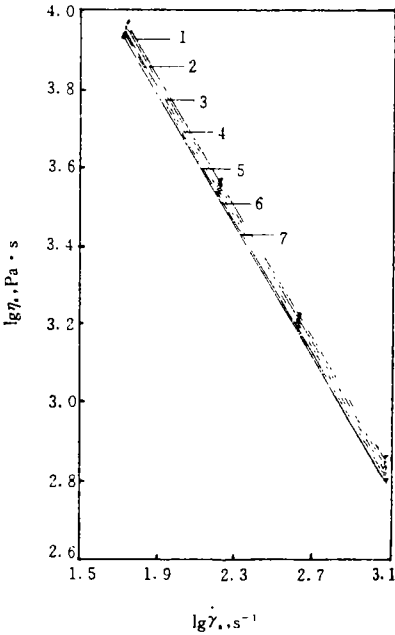


图1 不同树脂体系胶料的表观粘度与剪切速率的关系曲线

1—空白；2—1102树脂；3—RX-80树脂；4—C₄树脂；5—C₈树脂；6—koresin 树脂；7—萘烯树脂

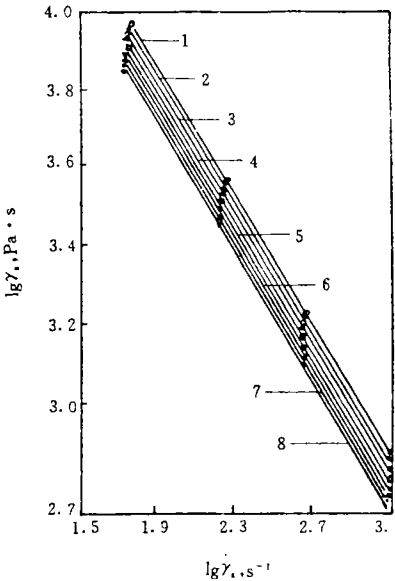


图2 C₄树脂胶料的表观粘度与剪切速率的关系曲线

1—0份；2—2份；3—4份；4—6份；5—8份；6—10份；7—15份；8—20份

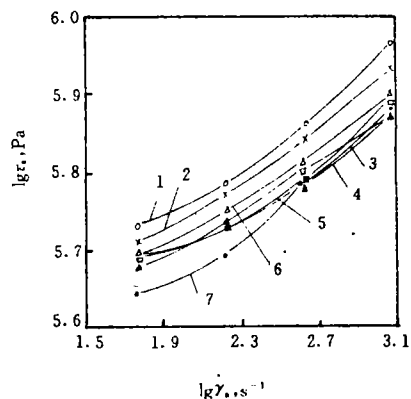


图3 C₄树脂的胶料表观切应力与剪切速率的关系曲线

1—2份;2—4份;3—6份;4—8份;
5—10份;6—15份;7—20份;

从图6还可看出,C₈树脂比C₄树脂对胶料的表观粘度影响更大。在低剪切速率、低树脂量下,两者对胶料的表观粘度的影响差异

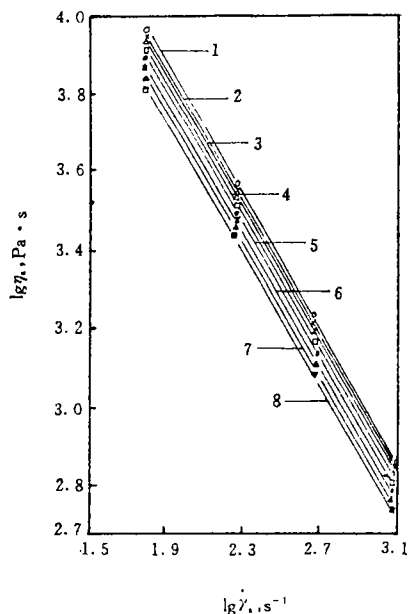


图4 C₈树脂胶料的表观粘度与剪切速率的关系曲线

1—0份;2—2份;3—4份;4—6份;5—8份;
6—10份;7—15份;8—20份

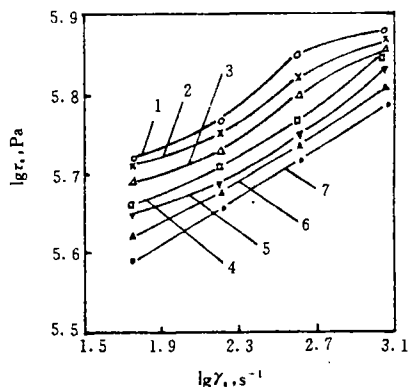


图5 C₈树脂胶料的表观切应力与剪切速率的关系曲线

1—2份;2—4份;3—6份;4—8份;
5—10份;6—15份;7—20

不大。当在高剪切速率,高树脂量下,C₄、C₈对胶料的表观粘度的影响差距较为明显。在树脂用量为10.0份以上时,胶料的表观粘度变化趋于平稳。

从挤出物的表观粗糙度来看(照片略),加入C₄树脂的胶料的挤出外观比加C₈树脂

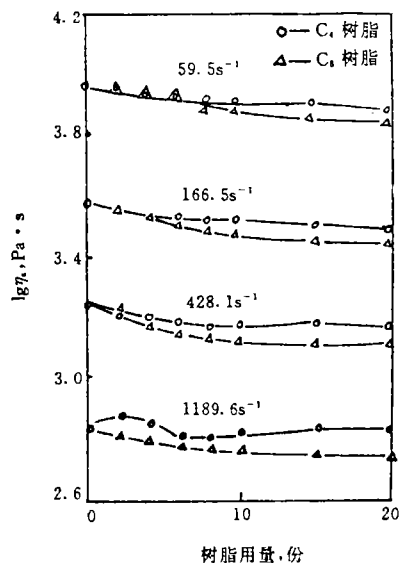


图6 树脂用量对胶料表观粘度的影响

的外观要好。而且无论加 C_4 树脂或 C_8 树脂的胶料的挤出胶条的外观均随着树脂量的增加而改善。

3.2 增粘树脂对胶料的混炼功耗的影响

采用 Brabender Plastic-Corder PLE651 来模拟密炼工艺过程。通过转矩的测量,以测定流变学量,衡量评价物料加工性能。在一定温度和转速下,转矩的大小直接反映物料的性质和功率消耗。而且转矩的大小与物料的表现粘度成正比,转矩随时间的变化也反映了物料均匀程度的变化过程。

3.2.1 不同类型的树脂对混炼功耗的影响

由转矩随时间的变化曲线(图7)可知,增粘树脂加入后,混炼时的转矩减小,功率消耗也减小,从转矩的下降幅度看,加入 C_8 树脂的胶料混炼时的转矩与功耗下降的幅度为最大,对胶料的流动性改善最大,同时也能看出加入 C_8 树脂的胶料的表现粘度为最低。

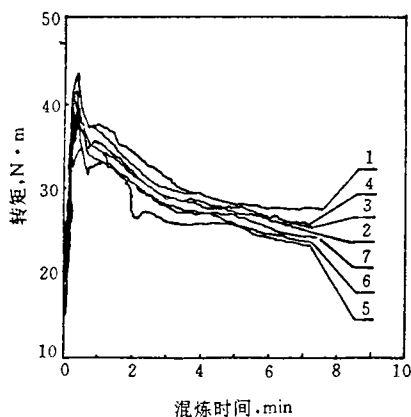


图7 不同增粘树脂对胶料混炼功率的影响

1—空白;2—1102树脂;3—RX-80树脂;4— C_4 树脂;
5— C_8 树脂;6—koresin树脂;7—萘烯树脂

3.2.2 增粘树脂的用量对混炼功耗的影响

由图8可知,随着 C_4 树脂量的增加,胶料混炼时的转矩减小,且达到平衡的时间随 C_4 树脂量的增加而缩短,混炼功耗也减小。

由图9可知,随着 C_8 树脂量的增加,其转矩减小,功耗减小,而且达到平衡的时间也随

着 C_8 树脂量的增加而缩短。而且转矩的下降幅度 C_8 树脂比 C_4 树脂要大。由图10可看出,加入 C_8 树脂的胶料的混炼周期要比加入 C_4 树脂的胶料的混炼周期要短。

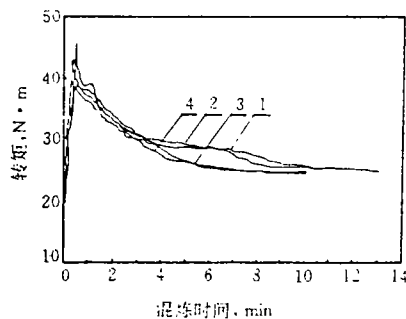


图8 C_4 树脂用量对胶料混炼功率的影响

1—0份;2—2份;3—4份;4—6份;5—8份

总之,加增粘树脂后,随着增粘树脂用量的增加,胶料的流动性得以改善,混炼功耗下降,达到平衡的时间缩短。

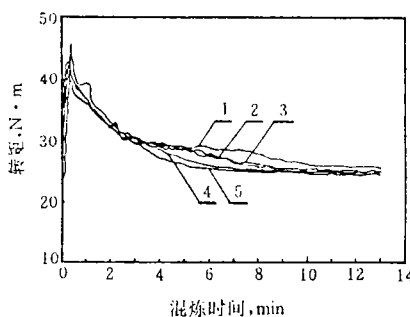


图9 C_8 树脂用量对胶料混炼功率的影响

1—0份;2—2份;3—4份;4—8份

3.3 增粘树脂对胶料物理性能的影响

3.3.1 不同类型增粘树脂对胶料物性的影响

本试验采用丁苯橡胶检验配方,树脂用量均为4份,胶料在6英寸电热开炼机上进行混炼。

试验结果表明(数据略),加入增粘树脂后,混炼胶的硬度变化不大。加入RX-80树脂

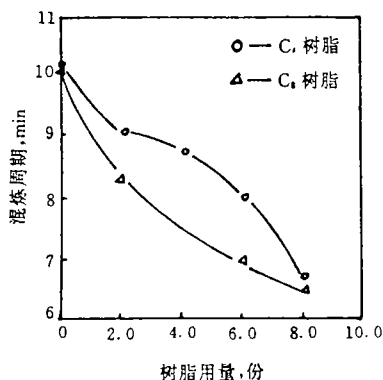


图10 树脂用量对胶料混炼周期的影响

的胶料的拉伸强度下降了3MPa。而加入其他树脂的胶料拉伸强度均与空白胶料相同。加入增粘树脂后,胶料的扯断伸长率均有所提高。但300%定伸应力、弹性下降,混炼胶的门尼粘度均下降。从综合性能上看,以C₄、C₈和koresin为最好。

3.3.2 增粘树脂的用量对胶料物性的影响

随着C₄、C₈用量的增加,拉伸强度开始呈上升趋势。当C₄用量为6份,C₈用量为4份时,硫化胶的拉伸强度上升至最高值。再继续加入C₄、C₈时,胶料的拉伸强度开始下降,但仍比未加增粘树脂的胶料要高。

随着C₄、C₈树脂用量增加,胶料的300%定伸应力下降,生热增高、弹性下降,但C₄树脂胶料的生热比C₈树脂胶料高而弹性则较低。C₈树脂胶料的硬度随C₈用量的增加而降低,而C₄树脂胶料的硬度则随C₄用量的增加而增高。门尼粘度随树脂用量增加而降低,门尼焦烧时间随C₄用量增加而缩短,但随C₈量增加而延长。

树脂用量增加到10份时,胶料混炼开始粘辊,用量越大,粘辊越严重。

根据以上情况分析,树脂用量不大时,两种树脂胶料物理性能影响相差不多,C₄树脂

略优于C₈树脂,树脂用量超过10份时,加工困难,物理性能损失较大,因此,树脂用量以不超过8份为宜。

4 结论

①增粘树脂的添加量少时,对混炼胶的物理性能无不良影响。当树脂量为2~6份时,胶料的综合性能最好。当树脂量为10份以上时,加工较为困难,出现严重的粘辊现象,而且胶料的强伸性能损失较大。

②增粘树脂的加入,可改善其胶料的加工性能和胶料的流动性。增粘树脂对胶料起软化剂的作用。随着增粘树脂用量的增加胶料的表观粘度下降。

③增粘树脂的加入,使得胶料在混炼时的功耗降低。随着增粘树脂用量的增加,混炼功耗下降,达到混炼均匀的时间缩短。

致谢:本工作在流变性能方面得到了陈鼎希高级工程师的指导和帮助。流变性能的测试是在北京化工学院马兰和徐玲二位老师的大力协助下完成的。所有的胶料制备及物理性能的测试得到了本院物理室领导和同志们的支持。此外王名东同志还给予了很大帮助。在此一并致谢。

参 考 文 献

- [1]周彦豪编,聚合物加工流变学基础,10,西安交通大学出版社,西安,1988。
- [2]C. D. 韩著,徐僊、吴大诚译,聚合物加工流变学,16,科学出版社,北京,1985。
- [3]周彦豪等,橡胶工业,35[8],16(1987)。
- [4]蒲启君,北京橡胶工业研究设计院,粘合体系助剂的开发,1990。

(收稿日期:1993-01-11)

Effects of Tackifying Resins on Rheological Properties of SBR

Zhu Hong

(Beijing Research and Design Institute of Rubber Industry)

Abstract

A study has been made of the effects of *p*-tert-butyl phenol-formaldehyde resin and *p*-tert-octyl phenol-formaldehyde resin on the rheological and physical properties of SBR as well as on the power consumption for mixing. The result shows that by the addition of the resins the stock becomes one with reduced apparent viscosity, lowered apparent shear stress, improved flow behavior, better extrudate appearance and decreased mixing power consumption, and with the increase of the resin amount, the effect is more outstanding; a lower resin concentration gives no adverse effect on the properties of the vulcanisate and a resin concentration over 10 phr will result in a phenomenon of serious sticking-to-mill.

Keywords: *p*-tert-butyl phenolformaldehyde resin; *p*-tert-octyl phenolformaldehyde resin; rheological properties; SBR rubber.

(上接第14页)

生胶用量增加而增加,当硫黄用量为3.0份时,硬度随再生胶用量增加而降低。如果要提高硫化胶硬度,需另外添加补强填充剂等。

3.3 硫化胶硬度的调整

CPE 单用时硬度较高,并用再生胶后硬度随之降低。但随着硫黄用量的加大,硬度又会升高。为了获得硬度适中的硫化胶,需加入一定的软化剂,但再生胶在加工生产过程中已加入了大量的油类软化剂,再加入油类软化剂,不仅工艺性能不好,易粘辊,且对 CPE 的作用效果不明显。有材料介绍^[4],加入1份酯类增塑剂可降低硬度约0.7度。DBP 对 CPE 可起增塑作用,又能降低硬度。表3、4对比了10份 DBP 和20份 DBP 对硫化胶硬度的调节作用。再生胶用量为200份时,增加10份 DBP 后,硫化胶硬度降低5~6度,而在再生胶用量300份时硫化胶硬度降低3~4度。从而为硫化胶硬度的调整,找到了一条较好的途径。

4 结语

根据产品性能指标,对基本配方中相关组分的用量进行了调整,改善了再生胶与 CPE 共混物的性能。该共混物用于夹布胶管、吸水胶管、特种 V 带压缩层、胶鞋、胶板、密封圈、车窗密封条等多种产品,可取得较好的经济效益和社会效益,特别是车窗密封条经挤出后可自然硫化,深受用户的欢迎。

参 考 文 献

- [1] 谢遂志等,橡胶工业手册第一分册(修订版),806,化学工业出版社,北京,1989。
- [2] 谢遂志等,橡胶工业手册第一分册(修订版),1063,化学工业出版社,北京,1989。
- [3] 李淑芸等,鞋底配方设计与制作工艺,51,四川科学技术出版社,成都,1985。
- [4] 王作龄等译,纪奎江校,简明橡胶工艺,23,青岛橡胶工业研究所,青岛,1980。

(收稿日期:1993-07-24)